

Abstract

Thermal diffusion (or the *Soret* effect) describes the diffusion of matter in the presence of a temperature gradient. Although this process is studied and applied since more than 100 years the underlying molecular mechanism in liquids is still far from being understood. Colloidal dispersions are versatile model systems to study the thermal diffusion behavior of large particles in a solvent. However, the synthesis of colloidal particles with identical morphology is a complex task. On the other hand aqueous surfactant solutions and microemulsions are promising systems to study the *Soret* effect. Compared to colloidal particles the aggregates form spontaneously and do not require any additional stabilisation. Furthermore the radius and the shape of the diffusing aggregates, as well as their interfacial tension can be systematically adjusted via the variation of the composition and temperature. In order to address some important aspects of the thermal diffusion behavior three different types of self-assembled surfactant systems were formulated and systematically studied: (i) At first the role of the ionic dye Basantol[®] Yellow 215, which causes an unexpected two-mode signal in the classical *Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering* (TDFRS) experiment [Ning *et al.* Progr Colloid Polym Sci (2006) 133: 111–115], is examined using the system H₂O – C₁₂E₆. Systematic phase behavior studies and small angle neutron scattering experiments (SANS) proved that the dye is incorporated into the aggregates like an ionic co-surfactant, influencing not only the thermal diffusion behavior but also the overall properties of the systems. These results strongly suggest that one should refrain from the use of surface-active dyes in TDFRS experiments on self-assembled systems. (ii) To study the dependence of the *Soret* coefficient S_T on the radius of the aggregates and the slope of the interfacial tension, both being controversially discussed in the literature, different microemulsions of the type H₂O – C₁₂E₅ – *n*-alkane were formulated that allow for an isothermal study of these dependencies. Correlating the results of the systematic SANS and interfacial tension measurements with the *Soret* coefficient S_T it was found that within the measurement range S_T depends almost linearly on the droplet radius, the slope of the interfacial tension as well as on the product of both quantities. (iii) In the last part systematic surface tension and TDFRS measurements were performed in binary aqueous *n*-alkyl glucoside (C_iG_j) solutions to study the thermal diffusion behavior around the critical micelle concentration (cmc). The obtained results clearly show that the *Soret* coefficient exhibits an abrupt change at the cmc. To sum up, this work shows that aqueous surfactant systems and microemulsions are eminently suited to elucidate some of the underlying molecular mechanism of the *Soret* effect.

Kurzzusammenfassung

Thermodiffusion (*Soret* Effekt) beschreibt die Diffusion von Materie unter dem Einfluss eines Temperaturgradienten. Obwohl dieser Prozess seit mehr als 100 Jahren studiert und angewendet wird, ist er für Flüssigkeiten auf molekularer Ebene bislang nicht verstanden. Geeignete Modellsysteme für grosse Partikel in Lösung sind kolloidale Dispersionen. Allerdings stellt die chemische Synthese solcher Partikel mit identischer Morphologie eine schwierige Aufgabe dar. Wässrige Tensidsysteme und Mikroemulsionen bieten alternativ vielversprechende Modellsysteme zur Untersuchung des *Soret* Effekts. Im Vergleich zu kolloidalen Partikeln bilden sich die Aggregate in diesen System spontan und benötigen keine weitere Stabilisierung. Darüber hinaus können durch Variation der Temperatur und der Zusammensetzung der Radius, die Form sowie in Mikroemulsionen auch die Grenzflächenspannung systematisch eingestellt werden. Es wurden drei verschiedene Typen von selbstorganisierten Tensidsystemen dargestellt und charakterisiert um jeweils einen bestimmten Aspekt der Thermodiffusion beleuchten: (i) Zuerst wurde der Einfluss des ionischen Farbstoffes Basantol® Gelb 215, welcher in der sog. klassischen *Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering* (TDFRS) Methode [Ning *et al.* Progr Colloid Polym Sci (2006) 133: 111–115] ein unerwartetes Messsignal verursacht, auf das binäre System $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_{12}\text{E}_6$ untersucht. Durch systematische Untersuchung des Phasenverhaltens und Messungen der Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) konnte gezeigt werden, dass sich dieser Farbstoff als Cotensid in die Aggregate einlagert und so nicht nur das Thermodiffusionsverhalten, sondern auch die generellen Eigenschaften solcher Systeme beeinflusst. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass auf die Zugabe von grenzflächenaktiven Farbstoffen in TDFRS Experimenten an mikrostrukturierten Systemen verzichtet werden sollte. (ii) Zur Untersuchung der Radianabhängigkeit, welche in der Literatur kontrovers diskutiert wird, sowie der Abhängigkeit des *Soret* Koeffizienten S_T von der Grenzflächenspannung, wurde durch systematische Variation der Alkankettenlänge in wasserreichen Mikroemulsionen des Typs $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_{12}\text{E}_5 - n\text{-Alkan}$ ein Modellsystem zur Verfügung gestellt, das die isotherme Untersuchung der genannten Einflüsse erlaubt. Durch Korrelation der Ergebnisse aus systematischen SANS- sowie Spinning Drop Messungen mit dem *Soret* Koeffizienten S_T wurde gefunden, dass S_T im Messbereich näherungsweise linear vom Tröpfchenradius, der Steigung der Grenzflächenspannung und dem Produkt beider Größen abhängt. (iii) Im letzten Teil dieser Arbeit wurden an binären wässrigen *n*-Alkyl Glucosid – Lösungen ($\text{H}_2\text{O} - \text{C}_i\text{G}_j$) systematische Oberflächenspannungs- und TDFRS Messungen durchgeführt, um das Thermodiffusionsverhalten nahe der kritischen Mizellkonzentration (cmc) zu untersuchen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eindeutig, dass sich S_T sprunghaft an der cmc ändert. Zusammengefasst zeigt diese Arbeit, dass wässrige Tensidsysteme und Mikroemulsionen aussichtsreiche Modellsysteme zur Aufklärung wichtiger Aspekte des *Soret* Effekts auf molekularer Ebene darstellen.